

УДК 553.2:550.4

АССОЦИАЦИЯ СИДЕРИТА С СУЛЬФИДАМИ И СИЛИКАТАМИ ЖЕЛЕЗА В ПОРОДАХ МИХЕЕВСКОГО Cu(Mo,Au)-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2023 г. С. В. Прибавкин^а, *, Е. И. Сорока^а, **, О. Б. Азовскова^а, ***, И. В. Смолева^б,
Л. В. Леонова^а, И. А. Готтман^а, С. Г. Сустанов^с, М. Ю. Ровнушкин^а

^аИнститут геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

^бИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^сУральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*E-mail: pribavkin@igg.uran.ru

**E-mail: elsoroka@yandex.ru

***E-mail: oazovskova@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Впервые при исследовании крупнейшего на Урале Михеевского Cu(Mo,Au)-порфирового месторождения выделена ассоциация сидерита с сульфидами Cu, Fe, кроншtedтитом, гетитом. Данная ассоциация приурочена к разломным зонам, где выполняет сеть минерализованных трещин, наложенных на руды порфирового и аргиллизитового типа. Минералы ассоциации выявлены и в составе ряда проб аргиллизитов месторождения. В работе изучены условия образования данной ассоциации и ее связь с эволюцией позднепалеозойской порфировой системы или иными эндогенно-экзогенными процессами, проявившимися в более поздней геологической истории региона. Методы исследования включали микронзондовый анализ и измерение стабильных изотопов O, C в минералах ассоциации на базе ЦКП “Геоаналитик” (Екатеринбург) и “Геонаука” (Сыктывкар). Исследование состава минералов и их взаимоотношений указывает на температуру отложения ассоциации около 70°C из нейтральных или слабо кислых растворов с варьирующими концентрациями анионов CO₃²⁺, HS[–] и aSiO₂ (aq). Определение в сидерите стабильных изотопов δ¹³C (от –5.5 до –18.2‰) и значений δ¹⁸O (от 20.4 до 33.4‰) позволило рассчитать состав минералообразующего флюида. Показано, что такой флюид имел значения δ¹⁸O H₂O = –3...+10‰ и δ¹³C CO₂ = –15...–28‰ и мог отвечать магматогенным водам, смешанным с поверхностными водами, содержащими биогенный углерод. По результатам исследования высказано предположение о связи минеральной ассоциации с аргиллизитовыми метасоматитами, завершающими эндогенное минералообразование на Михеевском месторождении. Тем не менее, не исключена вероятность ее связи с иными низкотемпературными гидротермальными процессами этапа мезо-кайнозойской тектоно-магматической активизации Урала. Связь рассматриваемой минеральной ассоциации с корами выветривания не прослеживается.

Ключевые слова: Михеевское месторождение, порфировые руды, аргиллизиты, сидерит, сульфиды, кроншtedтит, изотопы кислорода, углерода

DOI: 10.31857/S0016777023040044, **EDN:** WJINDW

ВВЕДЕНИЕ

Формирование месторождений порфирово-эпитермального типа в конвергентных областях активного вулканизма включает несколько этапов эндогенного минералообразования (Попов, 1977; Кривцов и др., 1986; Sillitoe, 1994, 2010; John et al., 2010; Simpson et al., 2004 и др.), которые в силу разных причин могут быть совмещены в пространстве. Например, на выделившиеся из магматических жидкостей вкрапленные и про-

жилковые руды порфирового типа, сопряженные с ореолами среднетемпературных пропиловых и кварц-серицитовых метасоматитов, могут накладываться эпитермальные жилы и сопутствующие им низкотемпературные изменения аргиллизитового типа. Это связано, вероятно, с быстрой эрозией или обрушением вулканической постройки. Последующий этап – коллапс гидротермальной системы – может привести к наложению на предшествующие образования карбонатных жил, сло-

женных Fe-Ca-, Fe-Mg-, реже Fe-карбонатами, отлагающихся из нисходящих периферийных вод, богатых CO₂.

Подобная совмещенность на одном гипсометрическом уровне минеральных ассоциаций разных этапов развития гидротермальной системы имеет место на крупнейшем в Уральском регионе Михеевском Cu(Mo,Au)-порфировом месторождении. Ранее проведенные работы (Грабежев, Белгородский, 1992; Грабежев, Ронкин, 2011; Plotinskaya et al., 2018; Azovskova, 2019 и др.) касались особенностей состава, условий образования, возраста и источников вещества продуктивных минеральных ассоциаций месторождения. В данной работе акцентируется внимание на поздней, не описанной ранее низкотемпературной ассоциации железистого карбоната (сидерита) с кварцем, сульфидами Fe и Cu, кроншtedтитом, гетитом. Данная ассоциация наложена на все метасоматические образования месторождения, включая порфировые и рыхлые сульфидные (аргиллизитовые) руды. Она не имеет значимого промышленного потенциала, но представляет научный интерес, поскольку часто встречается на Cu-Zn и полиметаллических сульфидных месторождениях, где, предположительно, фиксирует последний этап эндогенного гидротермального минералообразования (Fron del, 1962; López-García et al., 1992; Pujol-Solà et al., 2013; Hybler et al., 2017) или процессы гипергенеза на рудных месторождениях и в каменных метеоритах (Белогуб, Овчарова, 2003; Zolotov, 2014 и др.).

В этой связи актуальной представляется проблема определения характерных особенностей низкотемпературных минеральных ассоциаций, завершающих эволюцию эндогенной гидротермальной системы месторождений порфирово-эпитермального типа, и их отличия от ассоциаций, связанных с тектоно-магматической активизацией (ТМА) или гипергенезом. В рамках данной проблемы выполнено детальное изучение ассоциации сидерита с сульфидами Cu, Fe, кварцем, кроншtedтитом, гетитом.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И СТРОЕНИЕ МИХЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

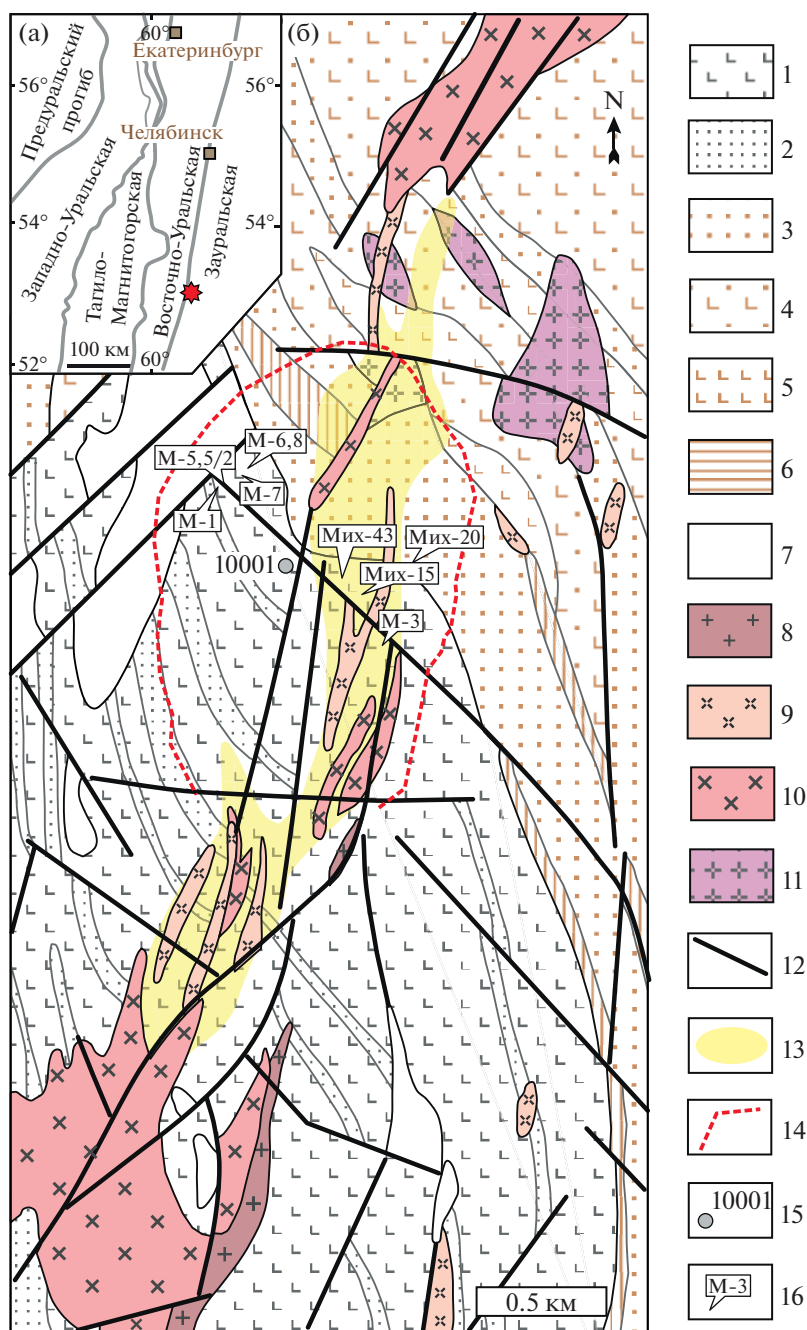
Михеевское месторождение находится близ города Карталы Челябинской области, является одним из крупнейших на Урале по запасам Cu и Au. Оно располагается в Зауральской силикатно-магматической зоне (Грабежев, Белгородский, 1992; Plotinskaya et al., 2018 и др.) и входит в состав Новониколаевско-Тарутинской рудной зоны порфировой минерализации. Месторождение приурочено к полосе развития дайкового комплекса диоритовых порфиров, кварцевых диоритов (фиг. 1) с цирконологическим возрастом 356 ± 6 млн лет (Грабежев, Ронкин, 2011). Re-Os возраст молибденита из руд месторождения

357 ± 2.4 млн лет (Tessalina, Plotinskaya, 2017). Рудные тела, содержащие вкрапленную и прожилково-вкрапленную сульфидную минерализацию, представлены метасоматически измененными породами, залегающими вдоль крутопадающих нарушений и даек. Основной тип руд (промышленно-технологический) представлен первичными сульфидными рудами. Они имеют борнит-халькопиритовый состав в центральной части месторождения и халькопирит-пиритовый — на флангах, с сопутствующими минералами Mo, Au, Ag, Te. Руды оконтурены по бортовому содержанию меди 0.3% (см. фиг. 1). Среди этого типа руд подчиненное значение имеют жильные полиметаллические сфалерит-галенит-арсенопиритовые руды с золотом (Plotinskaya et al., 2018). Вторым по значимости типом являются рыхлые сульфидные руды. Они включают минералы Cu, Zn, Pb, As, Se, Mo и сопряжены с аргиллизитами. Окисленные руды приурочены к верхней части зоны гипергенеза месторождения. Представлены элювиальными образованиями кварцево-глинистого состава с рассеянной вкрапленной и прожилково-вкрапленной окисленной медной минерализацией. Оценочные запасы меди по категориям ABC1+C2 месторождения, по данным на 2017 год, составляют 2.6 млн т Cu со средним содержанием в руде 0.41% (Вестник золотопромышленника (2017) <https://gold.1prime.ru/news/20170920/226023.html>).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение химического состава минералов выполнено на рентгеновском микроанализаторе CAMECA SX 100 и электронном микроскопе JSM-6990LV с ЭДС приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments в Центре коллективного пользования Института геологии и геохимии УрО РАН “Геоаналитик” (Екатеринбург).

Анализ химического состава карбонатов осуществлялся при ускоряющем напряжении микронзонда 15 кВ и силе тока 4 нА. Диаметр пучка электронов на образце составлял 3–5 мкм. Были использованы стандартные образцы: CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, FeCO₃, SrCO₃, ZnS, родонит. Стандартное отклонение содержания элементов (мас. %) от 0.03 до 0.09 для Mg, от 0.02 до 0.11 для Ca, от 0.82 до 0.93 для Fe, от 0.04 до 0.12 для Mn, 0.08 для Sr, от 0.1 до 0.17 для Zn. Длительность измерения интенсивности на пике аналитических линий — 10 с, на фоне с каждой из сторон от пика — по 5 с. Анализ сульфидов осуществлялся при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 40 нА. Диаметр пучка электронов на образце 1–3 мкм. Использовались стандартные образцы: Ag, CuFeS₂, CdS, InAs, HgTe, PbTe, GaSb, ZnS, Bi, Se. Стандартное отклонение содержания элементов (мас. %) от 0.16 до 0.21 для Ag, от 0.05 до 0.53 для Fe, от 0.7 до 0.98 для S, от 0.08 до 0.69 для As, от 0.07 до 0.1 для Se, от 0.18 до 0.32 для Pb, от 0.12 до 0.14 для Cd, от 0.74 до 1.24 для Cu, от



Фиг. 1. Тектоническая схема Южного Урала, положение Михеевского месторождения отмечено звездочкой (а), схематическая геологическая карта месторождения (Шаргородский и др., 2005) с местами отбора проб (б). 1–2 – верхняя вулканогенная толща (C₁): 1 – базальты афировые и их лавокластиты, 2 – кремнистые и углисто-кремнистые сланцы, песчаники; 3–6 – нижняя вулканогенно-осадочная толща (C₁-D₃): 3 – алевропесчаники, туфопесчаники, 4 – грубо-обломочные вулканокластические породы (туфы, туффиты) преимущественно основного состава, 5 – туфы андезит-базальтов, андезитбазальты, 6 – силициты; 7 – серпентиниты; 8–11 – интрузивные образования: 8 – плагиигранодиорит-порфиры, 9 – диорит-порфиры, 10 – кварцевые диориты Михеевского комплекса, 11 – диоритовые и дацитовые порфиры Ульяновского комплекса; 12 – тектонические нарушения; 13 – рудный ореол Cu > 0.3%; 14 – контуры карьера на 2017; 15 – скважина 10001; 16 – места отбора проб.

0.17 до 0.23 для Zn, от 0.17 до 0.23 Hg, от 0.24 до 0.28 для Bi, 0.08 для Te, 0.1 для Sb. Длительность измерения интенсивности на пике аналитических линий – 10 с, на фоне с каждой из сторон от пика – по 5 с.

Определение состава прочих минералов выполнено на ЭДС-приставке при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени регистрации импульсов 30 с. Использованы сертифицированные

стандартные образцы: диопсид, жадеит, ортоклаз, рутил, родонит, Sr_2O_3 , Fe_2O_3 . Результаты измерений состава нормализованы к 100%. Предел обнаружения большинства элементов составляет 0.2 мас. %.

Для диагностики кроншtedтитa и борнитa использована рентгеновская установка УРС-55 с камерой Дебая 57.3 мм на кафедре минералогии, петрографии и геохимии Уральского государственного горного университета (Екатеринбург). Условия съемки: нефльтрованное излучение $\text{Fe}_{\alpha+\beta}$, напряжение 30 кВ, сила тока 10 мА.

Исследование состава стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ выполнено в ЦКП "Геонаука" Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар). Разложение карбонатов в ортофосфорной кислоте и измерение изотопного состава углерода и кислорода методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) производились на аналитическом комплексе фирмы ThermoFisher Scientific, включающем в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage. Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}\text{O}$ — стандарта SMOW. При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0.15\text{‰}$ (1 σ).

МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ СИДЕРИТА С СУЛЬФИДАМИ Cu, Fe, КРОНШТЕДТИТОМ, ГЕТИТОМ

Рассматриваемая ассоциация выделяется нами на месторождении впервые. Она приурочена к крутопадающим разломным зонам СЗ простирания, вдоль которых вулканогенные образования и развитые по ним метасоматиты (пропилиты, аргиллизиты) подверглись интенсивному выветриванию. На верхних участках таких зон развиты бесструктурные глинистые образования кремового, зеленоватого цвета, содержащие обломки жильного кварца, сцементированные сидеритом с небольшим количеством сульфидов Fe и Cu. Ниже по разрезу доминируют тектонизированные, аргиллитизированные и пропилитизированные вулканогенно-осадочные образования с сульфидно-кварцевыми жилами. Они содержат прожилки выполнения, слагаемые сидеритом, сульфидами Fe, Cu, кроншtedтитом, гетитом, кварцем. Толщина прожилков колеблется от миллиметра до первых десятков сантиметров. Сидерит отмечен и в составе отдельных проб аргиллизитов месторождения (Азовскова и др., 2017). Он сопровождается сульфидами Fe, Cu и также рассматривается нами в рамках данной ассоциации. Примеры исследованных образцов и их позиция на геологической карте показаны на фиг. 1 и 2.

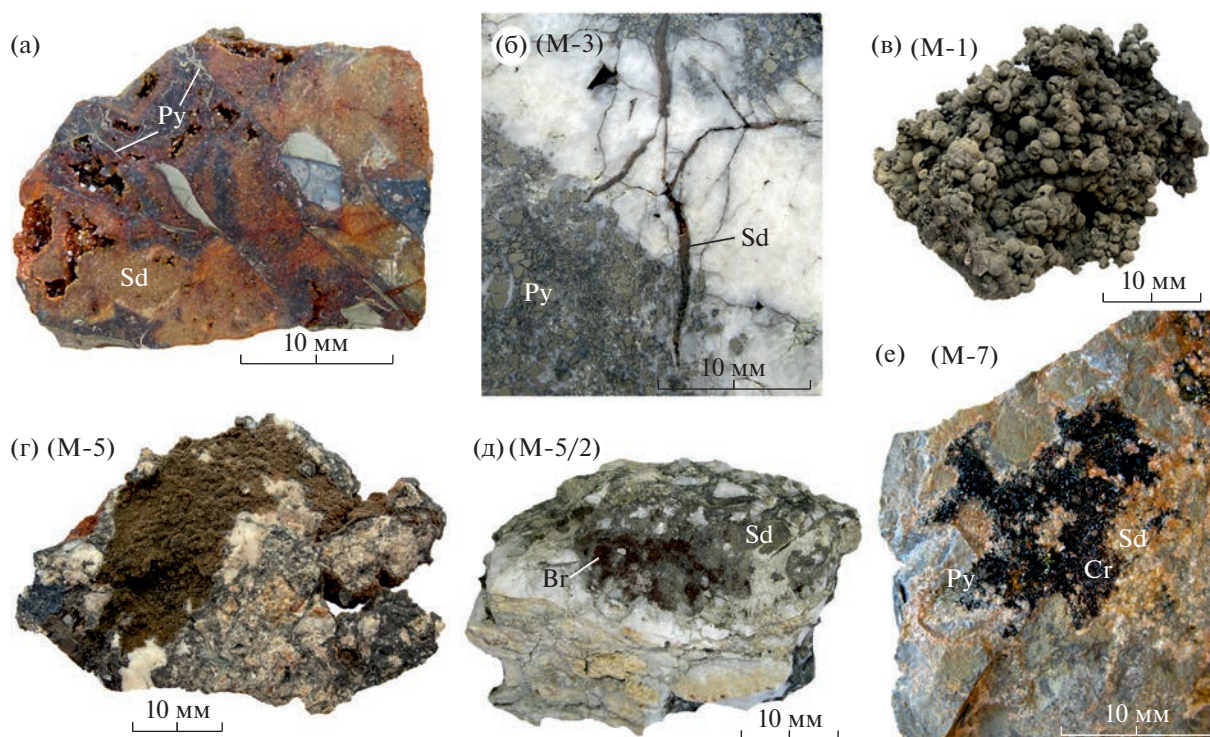
В составе рассматриваемой минеральной ассоциации могут быть выделены несколько парагенезисов, сформированных при различных термодинамических параметрах минералообразующей среды и состава. Таковыми являются: пирит-сидеритовый (фиг. 2а), сидерит-(Cu,Fe,As)-сульфидный (фиг. 2б–д), сидерит-гетитовый, сидерит-кроншtedтитовый (фиг. 2е). Данные парагенезисы выделены по наличию у минералов индукционных границ совместного роста, расположению одних фаз по зонам роста других. Кварц является сквозным минералом первых трех парагенезисов.

Сидерит в указанных парагенезисах образует друзовые агрегаты, сферолиты, его окраска варьирует от светло-коричневой до темно-коричневой с оливковым или красным оттенками. В составе сидерит-пиритового парагенезиса доминируют ромбоэдрические кристаллы с простыми формами $\{10\bar{1}1\}$ или $\{01\bar{1}2\}$ (фиг. 3а, б); в парагенезисе с кроншtedтитом — $\{01\bar{1}2\}$. В остальных парагенезисах развиты призматические кристаллы с формами: $\{1010\}$, $\{21\bar{3}1\}$, $\{10\bar{1}1\}$. Для последних характерно расщепление, что приводит к появлению снопов, двулистников, сферокристаллов (фиг. 3в, г, д).

Сидерит аргиллизитов образует метакристаллы размером не более 2 мм (фиг. 4а, б, в). Преобладают расщепленные формы призматических кристаллов, аналогичные встречающимся в полостях выполнения трещин, а также расщепленные ромбоэдрические кристаллы (фиг. 4г, д, е).

Минеральные включения в сидерите представлены кварцем, гетитом, кроншtedтитом, бертьерином, шамозитом, ангидритом, пиритом, марказитом, халькопиритом, борнитом, блеклыми рудами, галенитом, аргентитом, никелином-Sb. В тяжелых фракциях аргиллизитов совместно с сидеритом присутствуют пирит, халькопирит, борнит, знаки молибденита. Отмечено наличие битумов (рис. 4б, в, г).

Химический состав сидерита приведен в табл. 1 и представлен на диаграмме (фиг. 5а). В парагенезисе с пиритом сидерит обладает наибольшими концентрациями примесей Mg и Ca, суммарно достигающими 32% в минеральном выражении. Наименьшими количествами примесей обладает сидерит в парагенезисе с кроншtedтитом. В таком сидерите содержания минералов MgCO_3 и CaCO_3 суммарно не превышают 1.5%. Тренды изменения состава от центра к краям кристаллов разнонаправленные. Отмечаются случаи как роста, так и снижения содержания Mg, тогда как содержания Ca к краям обычно понижаются. Состав сидерита аргиллизитов отличается более высоким содержанием Mg при меньшем количестве Ca относительно сидерита прожилков.



Фиг. 2. Фотографии исследуемых образцов. а — Полимиктовая брекчия, состоящая из пропилитизированных вулканогенных и осадочных пород, сцементированная сидеритом совместно с пиритом; б — брекчированные пиритовые руды, сцементированные кварцем и рассеченные тонкими прожилками позднего кварца с сидеритом и сульфидами Cu, Fe; в — сферолиты сидерита из минерализованных трещин в аргиллизитах; г — кварцевая брекчия из аргиллизита, сцементированная сидеритом; д — сидерит, цементирующий жильный кварц в зоне развития аргиллизитов. В минерализованных сидеритом полостях развиты скопления сульфидных волокон борнит-халькопиритового состава; е — черные кристаллы кронштедтита совместно с пиритом и сидеритом на пропилитизированном кремнистом сланце. Номера и позиция образцов показаны на геологической схеме (фиг. 1) и соответствуют пробам в табл. 3. Условные обозначения здесь и далее: Sd — сидерит, Br — борнит, Cr — кронштедтит, Py — пирит.

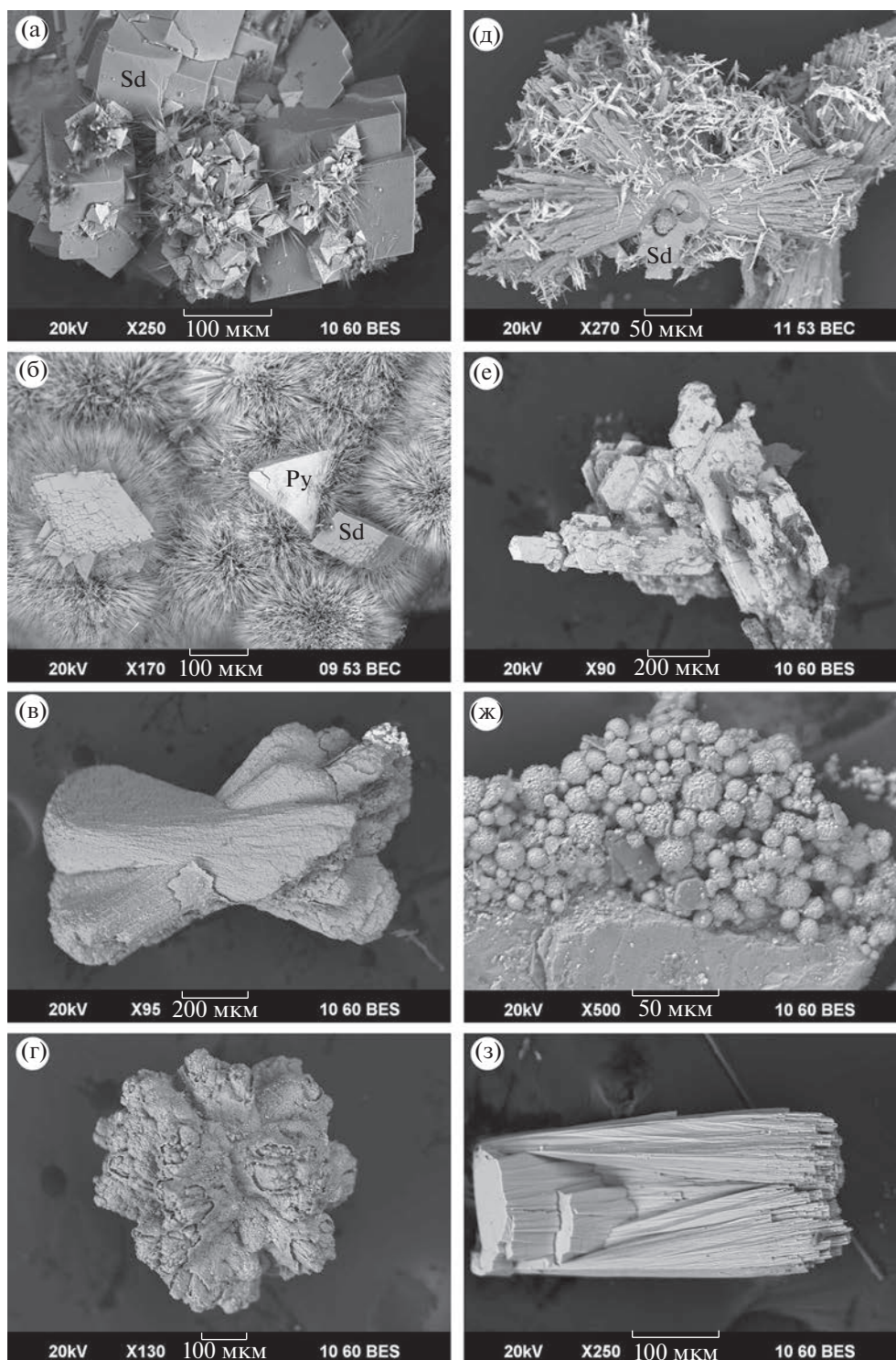
Сульфидные минералы представлены пиритом, марказитом, дигенитом, анилитом, спинокопитом, борнитом, халькопиритом, блеклыми рудами. Для пирита жил выполнения характерны кристаллы в форме октаэдра, редко встречается комбинация пентагондодекаэдра с октаэдром (фиг. 3а, б), тогда как кристаллы в форме куба выявлены только совместно с аксессуарным сидеритом аргиллизитов. Марказит образует сростания с пиритом и псевдоморфозы по пириту. Для обоих минералов не являются редкостью расщепленные, скрученные кристаллы, скопления в форме фрамбоидов (рис. 3ж). Кристаллы халькозина имеют короткопризматическую форму (фиг. 3е). Их окраска меняется от темно-серой, синевато-серой до желтой с красным оттенком. К краям кристаллов отмечено последовательное замещение халькозина сначала дигенитом и анилитом, затем борнитом и халькопиритом. Иногда среди анилита и дигенита появляются участки развития спинокопита. Состав сульфидов приведен в табл. 2 и на диаграмме (фиг. 5б). Подчеркнем, что развитие борнита с ламелями халькопирита, напоминающими структуру распада твердо-

го раствора, весьма характерно для данной ассоциации. Рентгеноструктурный анализ показывает не только доминирование в таких структурах борнита с халькопиритом, но и присутствие небольшого количества анилита. Относительно гомогенные участки борнита соответствуют аномальному борниту $\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_{4+x}$ с величиной $x = 0.10\text{--}0.14$, предполагающей дефицит меди и избыток серы.

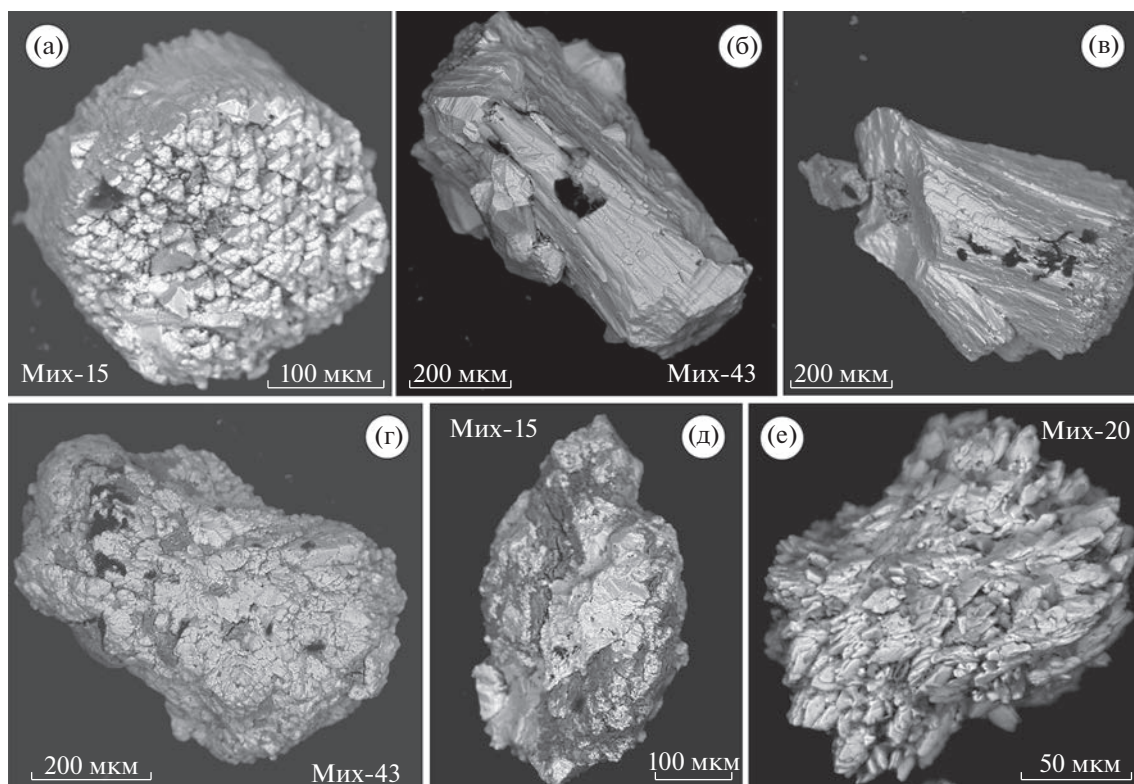
Халькопирит замещает борнит и обрастает блеклыми рудами.

В ряде образцов встречаются блеклые руды: теннантит и тетраэдрит-(Zn). Эти минералы наиболее поздние по времени образования, имеют субмикронные и более крупные кристаллы, нарастающие на халькопирит или сидерит (фиг. 3в).

Кронштедтит $(\text{Fe}_{3-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$ богатый железом филосиликат подгруппы серпентина. Образует черные вытянутые веретенообразные расщепленные кристаллы (фиг. 3з) или скелетные кристаллы в форме перевернутой тригональной пирамиды. В тонких сколах просвечивает рубиново-красным. Основные линии на



Фиг. 3. Микрофотографии минералов из прожилков в режиме BSE. а – Ромбоэдры сидерита с нарощими октаэдрами пирита и иглами гетита (М-6); б – слабо расщепленные ромбоэдры сидерита и октаэдр пирита среди сферолитов гетита (М-8); в – расщепленный сидерит с нарощими кристаллами теннантита в верхнем правом углу фотографии (М-1); г – сидерит в корке бертьерин-шамозитового состава с тонкодисперсными сульфидами; д – сидерит, покрытый сульфидными волокнами борнит-халькопиритового состава (М-5/2); е – сросток кристаллов халькозина (М-3); ж – глобулы пирита с разным размером составляющих кристаллов; з – расщепленный кристалл кронштедтита (М-7).



Фиг. 4. Микрофотографии сидерита аргиллизитов в режиме BSE. а, б, в — Расщепленные (сноповидные) призматические кристаллы сидерита; г, д, е — расщепленные ромбоэдрические кристаллы сидерита. На снимках (б, в, г) видны примазки битумов, имеющие черный цвет в режиме BSE.

рентгенограмме $\dot{A}(I)$: 7.19(10), 3.56(10), 2.72(8), 2.45(8), 1.586(7). Исследование химического состава минерала показывает присутствие хлора в количестве до 0.25 мас. %. По величине $x = 0.75\text{--}0.84$ в кристаллохимической формуле минерал отвечает бедному кремнием кроншtedтиту с тригональной или гексагональной симметрией (Hybler, Sejkora, 2017), что подтверждается отсутствием кварца в парагенезисе.

Гетит представлен тонкоигольчатыми кристаллами, собранными в неплотные сферолиты или войлокоподобные агрегаты бурой окраски (фиг. 3а). Минерал образует включения в сидерите, но чаще нарастает на сидерит и пирит, не замещая последний.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

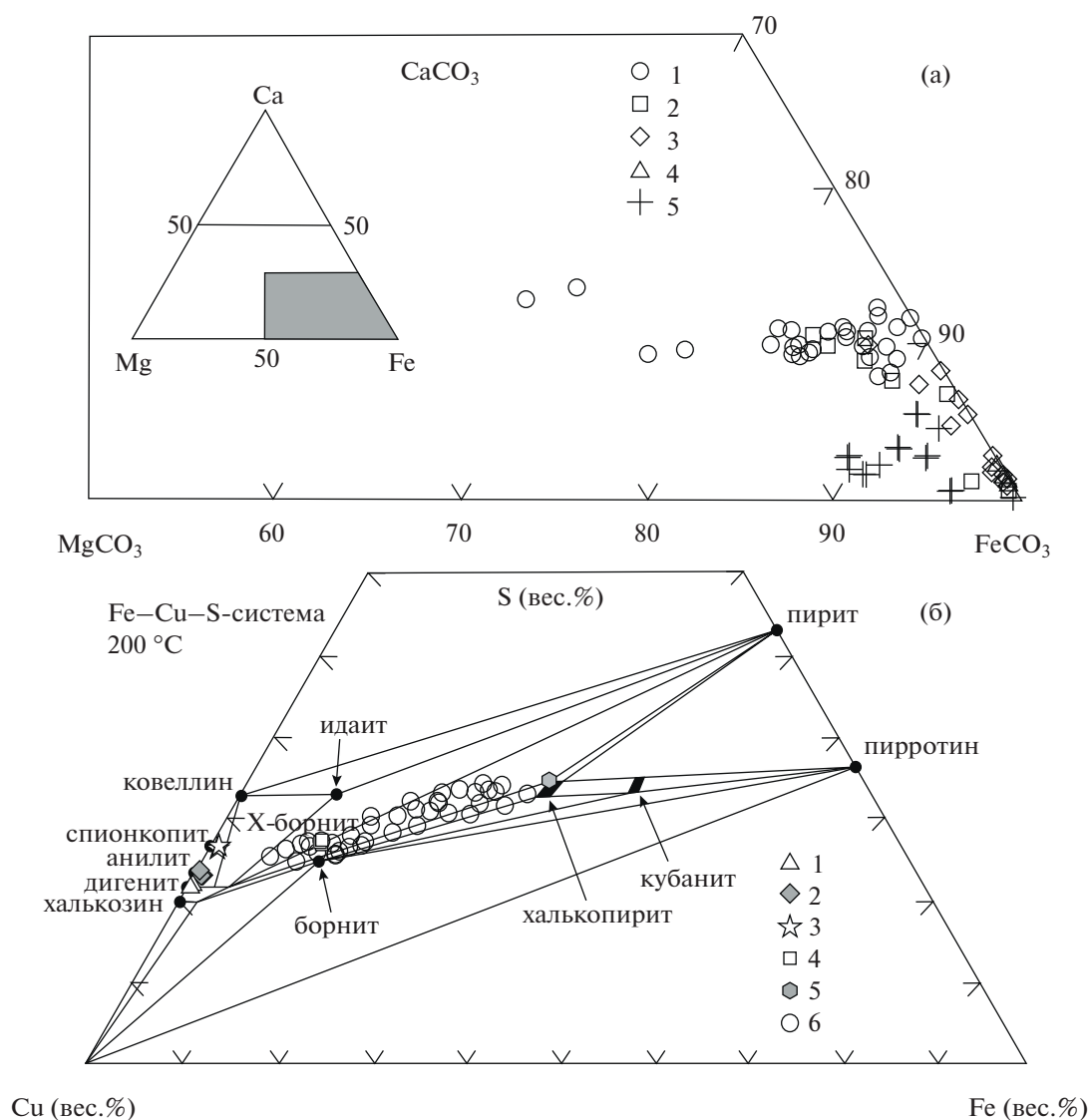
Изотопный состав карбонатов (кальцита, анкерита, доломита), формирующих ранние прожилки в пропилитизированных породах месторождения, колеблется от -2 до -8‰ $\delta^{13}\text{C}$ и от 5 до 15‰ $\delta^{18}\text{O}$ (Грабеев, 2009 и наши данные). Такие вариации состава предполагают кристаллизацию карбонатов из магматогенного флюида или магматогенного флюида, смешанного с небольшим количеством флюида иного происхождения, на-

пример, морской водой (фиг. 6). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в сидерите прожилков, секущих пропилитизированные и аргиллитизированные породы, варьируют от -5.5 до -18.2‰ , а $\delta^{18}\text{O}$ — от 20.4 до 33.4‰. Аналогичные значения имеет сидерит аргиллизитов (табл. 3). С одной стороны, это указывает на генетическую связь рассматриваемой минеральной ассоциации с аргиллизитами месторождения. С другой стороны, необходимая для образования сидерита CO_2 , вероятнее всего, выделилась в результате окисления органического вещества осадочных пород (фиг. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия образования минеральной ассоциации

Совместное нахождение сидерита с пиритом, сульфидами меди, кварцем, кроншtedтитом, гетитом в аргиллизитах месторождения и секущих их прожилках позволяет обосновать выделение единой ассоциации минералов, сопряженной с поздней стадией развития процесса аргиллитизации. На основании взаимоотношений минералов внутри ассоциации можно выделить ряд парагенезисов, образованных в различных условиях. Например, в условиях насыщения SiO_2 сидерит и



Фиг. 5. Химический состав сидерита и сульфидов. а – Состав сидерита прожилков (1–4) в парагенезисе: 1 – с пиритом (М-6, М-10), 2 – сульфидами Cu и Fe–Cu (М-1, М-3, М-5, М-5/2), 3 – гетитом (М-6, М-8), 4 – кроншtedтитом (М-7); 5 – сидерит аргиллизитов; 6 – состав минералов меди в системе Fe–Cu–S по данным (Yund, Kullerud, 1966). Измеренные составы: 1 – дигенит, 2 – анилит, 3 – спионкопит, 4 – аномальный борнит (Х-борнит), 5 – халькопирит, 6 – вариации точечного состава в аномальном борните со структурой распада борнит–халькопирит.

пирит отлагаются совместно с кварцем, в ненасыщенной SiO_2 среде место кварца занимает кроншtedтит.

Температура образования ассоциации может быть оценена по ряду входящих в нее минералов. Например, известный фазовый переход гетита в гематит, осуществляющийся в нейтральной-щелочной среде выше 80–160°C (Chen, Cabri, 1986; Guo, Barnard, 2011; Мельник, 1986), предполагает температуру отложения парагенезисов с гетитом ниже этих значений. Согласно данным (Brett, Yund, 1964; Yund, Kullerud, 1966; Лурье, Габлина, 1976; Андреев, 1992; Викентьев, 2004 и др.), анилит стабилен при температуре ниже 30–75°C, а

аномальный борнит – ниже 75°C. При повышении температуры появляется спионкопит, температура отложения которого не превышает 157°C. В интервале температур 75–140°C аномальный борнит (в зависимости от состава) распадается на стехиометрический борнит и халькопирит. Кроншtedтит также является маркером низких температур (Schulte, Shock, 2004; McAlister, Kettler, 2008; Dyl et al., 2010; Pignatelli et al., 2013; Zolotov, 2014). Верхний предел устойчивости этого минерала при активности кремнезема в растворе, близкой к насыщению кварцем составляет 90–120°C. Приведенные данные указывают на температуру отложения минеральной ассоциации при темпе-

Таблица 1. Представительные химические составы сидерита из разных парагенезисов (мас. %) и расчет миналов (мол. %)

№ п/п	Обр.	FeO	MnO	MgO	CaO	ZnO	CO ₂ *	Сумма	FeCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	ZnCO ₃
1	М-8	52.27	2.72	0.47	5.78	<п.о.	38.76	100.0	82.61	4.36	1.31	11.71	0.00
2	М-6	52.51	<п.о.	2.22	5.93	<п.о.	39.28	100.0	81.98	0.00	6.17	11.86	0.00
3	М-6	53.73	0.41	1.13	5.79	<п.о.	38.94	100.0	84.52	0.66	3.16	11.66	0.00
4	М-8	52.08	1.12	1.95	5.68	<п.о.	39.18	100.0	81.43	1.77	5.42	11.38	0.00
5	М-6	53.83	1.04	0.81	5.50	<п.о.	38.82	100.0	84.94	1.65	2.29	11.12	0.00
6	М-6	53.05	0.44	2.01	5.26	<п.о.	39.16	100.0	83.04	0.70	5.61	10.56	0.00
7	М-6	55.14	0.34	0.64	5.14	<п.о.	38.73	100.0	87.21	0.55	1.82	10.43	0.00
8	М-6	50.04	0.16	4.81	5.04	<п.о.	39.96	100.0	76.71	0.24	13.15	9.91	0.00
9	М-6	45.63	0.25	6.27	7.22	<п.о.	40.62	100.0	68.80	0.38	16.86	13.96	0.00
10	М-6	44.37	0.22	7.53	6.92	<п.о.	40.96	100.0	66.34	0.34	20.06	13.26	0.00
11	М-6	52.81	1.15	2.06	4.85	<п.о.	39.12	100.0	82.69	1.82	5.76	9.73	0.00
12	М-6	53.67	0.64	1.03	4.45	1.16	39.05	100.0	85.35	1.03	2.92	9.06	1.63
13	М-6	53.37	1.27	1.46	4.45	0.44	39.01	100.0	84.25	2.04	4.12	8.99	0.61
14	М-8	55.07	<п.о.	0.84	3.79	1.26	38.94	100.0	88.07	0.00	2.40	7.75	1.77
15	М-8	52.50	1.02	0.91	3.74	2.56	39.28	100.0	84.40	1.67	2.61	7.69	3.63
16	М-5/2	56.85	0.23	0.51	3.87	<п.о.	38.55	100.0	90.33	0.36	1.44	7.87	0.00
17	М-5/2	59.85	0.98	0.14	0.90	<п.о.	38.13	100.0	96.14	1.59	0.40	1.86	0.00
18	М-5/2	59.73	0.94	0.13	1.01	<п.о.	38.15	100.0	95.96	1.53	0.38	2.07	0.00
19	М-5/2	60.71	0.56	<п.о.	0.58	<п.о.	38.07	100.0	97.89	0.92	0.00	1.19	0.00
20	М-1	58.59	0.16	0.39	2.49	<п.о.	38.37	100.0	93.54	0.25	1.12	5.09	0.00
21	М-6	57.50	0.52	0.15	3.44	<п.о.	38.40	100.0	91.72	0.84	0.42	7.02	0.00
22	М-8	59.94	0.74	0.56	0.54	<п.о.	38.21	100.0	96.09	1.21	1.59	1.12	0.00
23	М-6	61.49	<п.о.	<п.о.	0.43	<п.о.	38.04	100.0	99.12	0.00	0.00	0.88	0.00
24	М-6	60.59	1.05	<п.о.	0.28	<п.о.	38.03	100.0	97.71	1.72	0.00	0.57	0.00
25	М-7	61.41	0.26	0.13	0.15	<п.о.	38.04	100.0	98.89	0.43	0.37	0.31	0.00
26	М-7	61.65	0.22	<п.о.	0.13	<п.о.	38.00	100.0	99.38	0.35	0.00	0.27	0.00
28	Мих-15	53.70	2.77	0.81	4.04	<п.о.	38.67	100.0	85.06	4.45	2.29	8.21	0.00
29	Мих-15	55.15	2.21	2.70	1.03	<п.о.	38.91	100.0	86.81	3.52	7.58	2.08	0.00
30	Мих-15	56.23	0.74	2.67	1.42	<п.о.	38.94	100.0	88.46	1.18	7.49	2.87	0.00
31	Мих-15	57.06	0.71	1.62	1.72	0.19	38.70	100.0	90.52	1.15	4.57	3.50	0.26
32	Мих-15	57.72	<п.о.	2.15	1.19	0.16	38.79	100.0	91.32	0.00	6.05	2.40	0.22
33	Мих-15	57.62	2.46	1.09	0.35	0.10	38.38	100.0	92.07	3.98	3.09	0.72	0.14
34	Мих-15	58.56	1.64	1.06	0.40	<п.о.	38.35	100.0	93.53	2.65	3.00	0.82	0.00
35	Мих-15	58.59	2.47	0.25	0.38	0.15	38.15	100.0	94.24	4.03	0.73	0.79	0.22
36	Мих-15	60.18	1.47	<п.о.	0.32	<п.о.	38.03	100.0	96.94	2.39	0.00	0.67	0.00
37	Мих-20	60.50	0.72	0.43	0.22	<п.о.	38.14	100.0	97.16	1.17	1.22	0.45	0.00
38	Мих-20	61.05	0.78	<п.о.	0.16	<п.о.	38.01	100.0	98.40	1.27	0.00	0.33	0.00

Примечание. 1–15 – пирит-сидеритовый, 16–20 – сидерит-(Cu,Fe,As)-сульфидный, 21–24 сидерит-гетитовый, 25–26 – сидерит-кронштитовый парагенезис, 28–38 – сидерит аргиллизитов. * – Расчетное значение. <п.о. – Ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Химический состав сульфидов меди (мас. %)

№ п/п	Обр.	Cu	Fe	Zn	As	Sb	S	Сумма	Формула
1	М-3	76.85	0.05	<п.о.	<п.о.	<п.о.	21.25	98.15	Cu _{1.82} S _{1.00}
2	М-3	76.66	0.05	<п.о.	<п.о.	<п.о.	21.55	98.26	Cu _{1.80} S _{1.00}
3	М-3	75.99	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	22.95	98.94	Cu _{1.67} S _{1.00}
4	М-3	76.02	0.72	<п.о.	<п.о.	<п.о.	22.38	99.12	Cu _{1.71} Fe _{0.02} S _{1.00}
5	М-3	71.28	0.65	<п.о.	0.55	<п.о.	25.00	97.48	Cu _{1.44} Fe _{0.02} S _{1.00}
6	М-3	73.38	0.58	<п.о.	<п.о.	<п.о.	26.09	100.05	Cu _{1.42} Fe _{0.01} S _{1.00}
7	М-3	61.29	11.05	<п.о.	<п.о.	<п.о.	26.29	98.63	Cu _{4.71} Fe _{0.97} S _{4.00}
8	М-3	61.60	11.46	<п.о.	<п.о.	<п.о.	26.15	99.21	Cu _{4.75} Fe _{1.01} S _{4.00}
9	М-3	61.84	11.50	<п.о.	<п.о.	<п.о.	26.11	99.45	Cu _{4.78} Fe _{1.01} S _{4.00}
10	М-3	34.46	29.95	<п.о.	0.13	<п.о.	34.70	99.24	Cu _{1.00} Fe _{0.99} S _{2.00}
11	М-1	45.54	5.41	<п.о.	20.36	<п.о.	28.02	99.33	Cu _{10.66} Fe _{1.44} As _{4.04} S _{13.00}
12	М-1	45.24	4.70	<п.о.	21.12	<п.о.	28.74	99.80	Cu _{10.32} Fe _{1.22} As _{4.09} S _{13.00}
13	М-1	46.31	4.06	<п.о.	20.55	<п.о.	28.28	99.20	Cu _{10.74} Fe _{1.07} As _{4.04} S _{13.00}
14	М-1	39.23	3.30	3.81	4.73	23.16	25.52	99.75	Cu _{10.08} Fe _{0.97} Zn _{0.95} Sb _{3.11} As _{1.03} S _{13.00}

Примечание. 1–2 – Дигенит, 3–4 – анилит, 5–6 – спинокопит, 7–9 – аномальный борнит, 10 – халькопирит, 11–13 – теннантит, 14 – тетраэдрит. Ag, Cd, Bi, Hg, Te, Se – не обнаружены.

Таблица 3. Результаты измерения изотопного состава стабильных изотопов в сидерите и расчета изотопного состава H₂O и CO₂ при 70°C

№ п/п	Проба	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ H ₂ O*	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ CO ₂ **
1	М-1	–8.30	26.91	5.21	–18.50
2	М-2	–9.56	24.52	2.82	–19.76
3	М-3	–5.47	27.99	6.29	–15.67
4	М-5	–18.15	20.39	–1.31	–28.35
5	М-6	–7.42	29.42	7.72	–17.62
6	М-7	–7.93	33.42	11.72	–18.13
7	Мих-3/19	–12.42	26.46	4.76	–22.62
8	Мих-20-5/1	–14.51	22.84	1.14	–24.71
9	Мих-20-5/2	–14.97	22.93	1.23	–25.17
10	Мих-43-1	–16.05	24.89	3.19	–26.25
11	Мих-15-2	–13.90	23.20	1.50	–24.10

Примечание. 1–7 – Сидерит прожилок, сложенных рассматриваемой минеральной ассоциацией, 8–11 – сидерит аргиллизитов. * – Изотопное равновесие сидерит–H₂O и сидерит–CO₂ (Chacko, Denies, 2008), ** – изотопное равновесие сидерит–CO₂ (Golyshev et al., 1981).

ратуре менее 80°C, что не противоречит доминированию кристаллов пирита окрадрического габитуса и наличию марказита и фрамбоидального пирита. В то же время последовательное замещение халькозина анилитом, спинокопитом, борнитом, халькопиритом может предполагать повышение температуры (Трубаев и др., 2019) после отложения ассоциации вследствие изменения

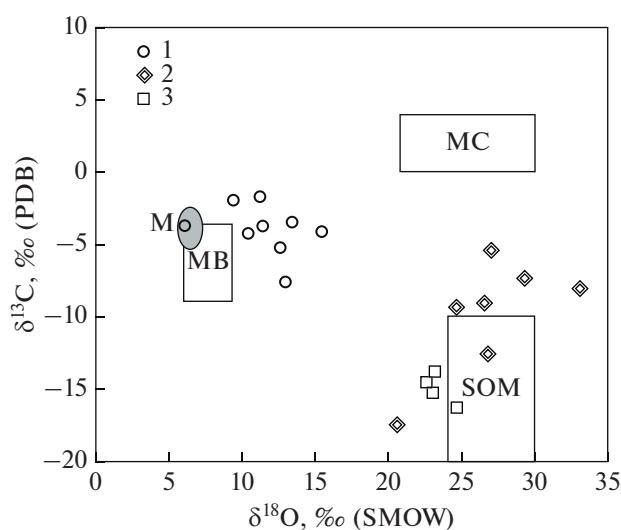
тепловых контуров флюидных потоков в вулканической постройке, влиянием катагенеза, ТМА.

Низкие температуры образования ассоциации подтверждаются расчетами полей устойчивости минералов железа в системе Fe–Si–C–H₂O, приведенными в работах (Мельник, 1986; Dyl et al., 2010; Zolotov, 2014; Wilson et al., 2015 и др.). Они

показывают возможность существования при 25–140°C парагенезисов: магнетит–кроншtedтит–гриналит, магнетит–кроншtedтит–гетит в отсутствие CO_2 в нейтральной и щелочной средах, ненасыщенных SiO_2 (aq). При этом с ростом aSiO_2 (aq) поле магнетита может быть полностью вытеснено силикатами железа. В этих работах также показано, что в присутствии CO_2 становится возможным появление парагенезисов сидерит–гриналит–кроншtedтит, сидерит–кроншtedтит–магнетит, сидерит–кроншtedтит–гетит в зависимости от pH и Eh среды.

Пример взаимоотношения фаз в зависимости от величин pH и окислительно-восстановительного потенциала минералообразующей среды для стандартных условий приведен на фиг. 7. С повышением температуры до 70°C (условия отложения рассматриваемой минеральной ассоциации) или даже 120°C, отношения между фазами не претерпевают существенных изменений (Zolotov, 2014), отражая малую зависимость от температуры во всем диапазоне pH. Больше влияние оказывает концентрация компонентов. В системе Fe–Si–C–H₂O (фиг. 7а), железо в области существования воды формирует 4 твердые фазы (силикат железа, сидерит, магнетит, гетит). Силикат железа в расчетах представлен гриналитом, однако его поле устойчивости могут полностью или частично перекрывать шамозит, бертьерин, кроншtedтит (Zolotov, 2014; Wilson et al., 2015). Последний из указанных силикатов формируется в более окисленных условиях, соперничая с полем магнетита. Добавка серы приводит к появлению фаз пирротина и пирита (фиг. 7б). Последний, часто совместно с марказитом, широко развит в ассоциации. Его поле стабильности с ростом концентрации HS^- до 10 ммоль может быстро увеличиваться вплоть до величин pH = 12. При этом пирит полностью подавляет кристаллизацию силикатов железа и в значительной степени магнетита. В этой связи можно высказать предположение о развитии псевдоморфоз пирита по магнетиту с сохранением октаэдрической формы кристаллов, объясняющее отсутствие магнетита в парагенезисах. Напротив, при снижении концентраций серы поле пирита будет сокращаться за счет полей магнетита и силикатов железа (фиг. 7в).

Представленные данные позволяют обосновать существование наблюдаемых парагенезисов в зависимости от pH, Eh и активности HS^- в системе. Смена сидерит–пиритового (1) парагенезиса сидерит–гетитовым (2) вызвана в первую очередь ростом окислительно-восстановительного потенциала в нейтральной или слабо кислой среде при ее насыщенности SiO_2 (см. фиг. 7). На последнее обстоятельство указывает совместная с пиритом, сидеритом и гетитом кристаллизация кварца. Напротив, смена сидерит–пиритового (1)

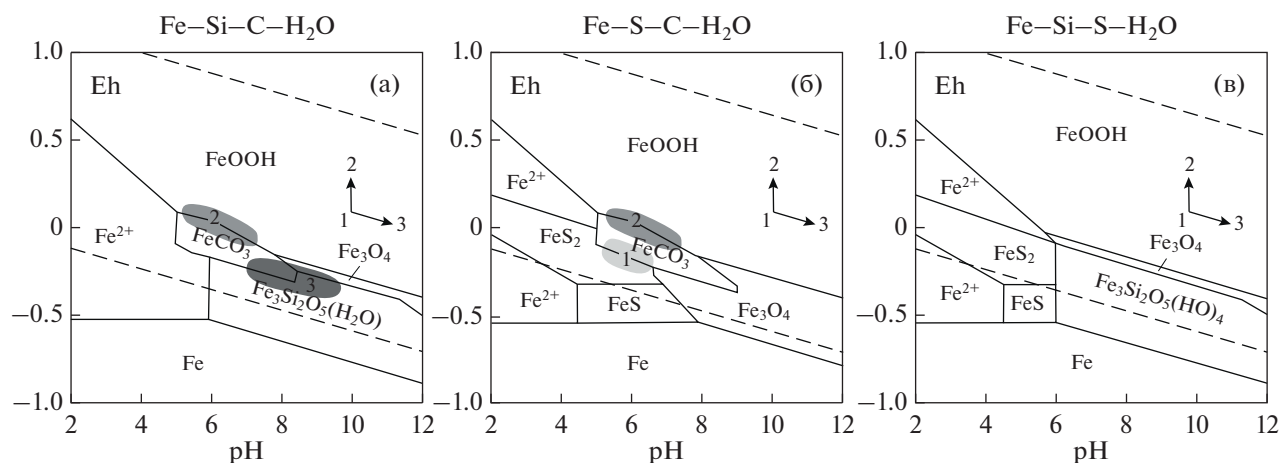


Фиг. 6. Изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах Михеевского месторождения. Условные обозначения: 1 – состав кальцита, анкерита, доломита пропилитов и прожилков в них по нашим данным и данным (Грабежев, 2009); 2 – сидерит прожилков, секущих пропилитизированные и аргиллизитизированные породы; 3 – сидерит в составе аргиллизитов. Поля карбонатов различного происхождения: MB – первично магматические карбонаты (Taylor et al., 1967); MC – морские осадочные карбонаты (Veizer et al., 1999); SOM – органический материал осадочных пород (Hu et al., 2002); M – расчетный состав рудообразующего магматогенного флюида Михеевского месторождения (Грабежев, 2009).

парагенезиса сидерит–кроншtedтитовым (3) предполагает рост щелочности среды и снижение активности серы во флюиде.

Источники минералообразующих флюидов

Значения стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в сидерите были использованы для расчета состава минералообразующего флюида при температуре 70°C исходя из оценки отношения минералов. Согласно изотопному равновесию между сидеритом и водным раствором (Golyshev et al., 1981) из которого осаждался минерал, величины $\delta^{18}\text{O}$ H₂O варьируют в диапазоне от –1.3 до 11.7‰ (или от –3 до 10‰ в соответствии с (Zhang et al., 2001)). Такие значения (см. табл. 3) могут соответствовать водам магматогенного или метаморфогенного происхождения, смешанным с поверхностными грунтовыми водами. На солоноватость разгружаемых вод могут указывать значения $\delta^{18}\text{O}$ карбоната, отвечающие условиям нормального морского бассейна или лагуны (Тимофеева и др., 1976), а также повышенные содержания примесей Mg и Ca в сидерите (Mozley, 1989) и присутствие хлора в кроншtedтите.



Фиг. 7. Диаграммы Пурбе для системы Fe–Si–C–H₂O (а), Fe–S–C–H₂O (б), Fe–Si–S–H₂O (с). Расчетные параметры системы: 25°C, 1 бар, концентрации Fe²⁺ – 5 ммоль, CO₃²⁺ – 50 ммоль, Si(OH)₄ – 5 ммоль, HS[–] – 50 мкмоль (концентрации компонентов для построения диаграмм взяты из работ Калачева и др., 2014; Лаврушин и др., 2015). Гетит считается стабильной фазой трехвалентного железа. Пунктирными линиями ограничено поле существования воды. Полями серого цвета показаны области существования парагенезисов: сидерит-пиритовый (1), сидерит-гетитовый (2), сидерит-кроншtedтитовый (3). Диаграммы построены с использованием программы HYDRA/MEDUSA от департамента химии Королевского технологического института Швеции.

Расчетные значения $\delta^{13}\text{C}$ CO₂ флюида располагаются в диапазоне от –15.6 до –28.4‰ (Chacko, Denies, 2008), что позволяет предполагать наличие углерода биогенного происхождения (Галимов, 1968), и это существенно отличает его от флюида, сформировавшего порфиоровые руды месторождения (фиг. 6). Вероятно, обедненная изотопом $\delta^{13}\text{C}$ уголекислота могла быть получена окислением органического вещества, например, метана, бактериями в присутствии сульфата: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} = \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$. Также не исключено бактериальное окисление органического вещества в присутствии SO₂ согласно реакции $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$. Продукты таких реакций в присутствии ионов железа будут осаждены в форме сидерита и сульфидов. Доказательством участия органического вещества в процессе отложения минеральной ассоциации является наличие битумов, образующих примазки на сидерите и пирите аргиллизитов. В свою очередь, связь жил выполнения с аргиллизитами подтверждается тождественным изотопным составом сидерита в этих образованиях.

Полученный изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ CO₂ позволяет рассчитать состав метана, послужившего источником уголекислоты (или одним из источников). В соответствии с данными (Bottinga, 1969), значения $\delta^{13}\text{C}$ CH₄ будут располагаться в диапазоне от –71 до –83‰, соответствуя метану биогенного происхождения. Этот газ мог быть получен из гипотетических слабоконсолидированных осадков, содержащих в своем составе органиче-

ское вещество. Подобные осадки встречаются как в составе верхней вулканогенной толщи (C₁), вмещающей месторождение (фиг. 1), так и на удалении от месторождения к западу, где представлены прибрежно-морскими лагунами углисто-глинистыми и углисто-кремнистыми отложениями брединской свиты (C₁) (Тевелев и др., 2018). Более поздние прибрежно-морские битумсодержащие отложения (K, P₁) также гипотетически могли быть источником углеводорода. В настоящее время эти отложения в районе месторождения эродированы, что обусловлено неотектоническим вздыманием территории в мезокайнозой, приведшем к размыву перекрывающих осадков и широкому развитию кор выветривания палеозойских пород (Сигов, 1969; Новейшая тектоника..., 1975), фрагментарно перекрытых кайнозойскими покровными отложениями. Это позволяет предположить формирование изученной минеральной ассоциации не только с аргиллизацией, завершающей формирование порфирово-эпitherмальной системы в карбоне, но и с наложенной аргиллизацией, обусловленной мезозойской ТМА. В частности, на развитие поздних аргиллизитов ряда уральских месторождений, вызванных ТМА, указано в работах (Баранников, 1998; Баранников, Урюмов, 2003; Грязнов и др., 2007; Баранников, Азовскова, 2017).

Связь рассматриваемой минеральной ассоциации с корами выветривания весьма маловероятна, поскольку данная ассоциация распространена как среди испытывавших выветривание, так и среди не затронутых выветриванием пород месторождения.

Кроме того, в минералах коры выветривания, развитых в континентальных условиях, преобладает легкий изотоп $\delta^{18}\text{O}$, отвечающий водам метеорного происхождения. Примером могут служить месторождения малахита в зонах гипергенеза, формирующиеся из метеорных вод со значениями $\delta^{18}\text{O}$ от -14.5 до -7‰ (Plumhoff et al., 2021). Отметим и то, что развитие сульфидов при восстановлении сульфата в условиях застойного гипергенеза стремится к обогащению сульфидов медью и сопровождается восстановлением меди, что хорошо прослеживается в разрезах зон окисления сульфидных месторождений и медистых песчаниках (Володин и др., 1994; Трубачев и др., 2019). В нашем случае наблюдается противоположная тенденция: халькозин сменяется борнитом, халькопиритом, развиваются блеклые руды.

ВЫВОДЫ

Рассматриваемая в работе ассоциация сидерита с сульфидами Cu, Fe, кроншtedтитом, гетитом выполняет трещинные зоны, секущие пропилиты и наложенные на них низкотемпературные метасоматиты аргиллизитовой формации, по-видимому, завершая эндогенное минералообразование в порфирово-эпitherмальной системе Михеевского месторождения. Среднее значение температуры формирования минеральной ассоциации оценено в 70°C . Разнообразие слагающих ассоциацию парагенезисов определяется вариациями pH, Eh и активностью HS^- в гидротермальной системе. Помимо трещинных зон, главные минералы ассоциации — сидерит, пирит, сульфиды меди являются составной частью ряда аргиллизитов, развитых как по гранитоидным дайкам, так и по вулканогенно-осадочным породам. Генетическая общность минералов аргиллизитов и трещинных зон доказывается одинаковым изотопным составом сидерита в этих образованиях: $\delta^{13}\text{C}$ — от -5.5 до -18.2‰ , а $\delta^{18}\text{O}$ — от 20.4 до 33.4‰ . Выполненный расчет изотопного состава минералообразующего флюида показывает возможность отложения минеральной ассоциации из магматогенных вод, смешанных с водами поверхностного происхождения, содержащими биогенный углерод. Расчетные значения вариаций изотопов кислорода и углерода в составе флюида: $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$ от -3 до 10‰ , $\delta^{13}\text{C CO}_2$ от -15.6 до -28.4‰ . Связь рассматриваемой минеральной ассоциации с корами выветривания не установлена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность главному геологу Михеевского ГОК Ямшикову Г.К. за возможность осмотра и отбора образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, темы № 123011800009-9, 123011800011-2, 123011800014-3, с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азовская О.Б., Ровнушкин М.Ю., Халилова А.Ф. Характерные черты аргиллизитового метасоматоза в продуктивных гранитоидах Михеевского Cu-порфирового месторождения, Южный Урал // Граниты и эволюция земли: мантия и кора в гранитообразовании: Матер. III междунар. геол. конф. Екатеринбург, 2017. С. 6–8.
- Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992. 143 с.
- Баранников А.Г. Гипогенно-гипергенный тип золотого оруденения на Урале // Известия УГГУ. 1998. Вып. 8. С. 94–98.
- Баранников А.Г., Азовская О.Б. Золотоносные объекты гипогенно-гипергенного типа на Урале. Конвергентность признаков их отличия от рудоносных кор выветривания // Известия УГГУ. 2017. Вып. 2 (46). С. 13–22.
- Баранников А.Г., Угрюмов А.Н. Проблемы эндогенного золотого рудообразования мезозоя Урала // Литосфера. 2003. № 1. С. 13–26.
- Белогуб Е.В. Кроншtedтит из Узельгинского медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Минералогия Урала-2003: Матер. IV Всеросс. совещ. Мисс, 2003. Т. II. С. 130–134.
- Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 344 с.
- Володин Р.Н., Четкин В.С., Богданов Ю.В., Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И. Удоканское месторождение медистых песчаников (восточная Сибирь) // Геология руд. месторождений. 1994. Т. 36. № 1. С. 1–30.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во: Недра, 1968. 226 с.
- Грабежеев А.И. Sr-Nd-C-O-H-S Изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидно-магматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества // Литосфера. 2009. № 6. С. 66–89.
- Грабежеев А.И., Белгородский Е.А. Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Наука: Екатеринбург, 1992. 199 с.
- Грабежеев А.П., Белгородский Е.А. Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений (на примере Урала). Наука: Екатеринбург, 1992. 200 с.
- Грабежеев А.И., Ронкин Ю.Л. U–Pb возраст цирконов из рудоносных гранитоидов медно-порфировых месторождений Южного Урала // Литосфера. 2011. № 3. С. 104–116.
- Грязнов О.Н., Баранников А.Г., Савельева К.П. Нетрадиционные типы золото-аргиллизитового оруденения в мезозойских структурах Урала // Известия УГГУ. 2007. 22. С. 41–53.

- Калачева Е.Г., Котенко Т.А., Котенко Л.В., Волошина Е.В. Геохимия термальных вод и фумарольных газов о. Шиашкотан (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология, 2014. № 5. С. 12–26.
- Кривцов А.И., Мизгачев И.Ф., Попов В.С. Медно-порфировые месторождения мира. М.: Недра, 1986. 236 с.
- Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 1. С. 3–29.
- Лурье А.М., Габлина И.Ф. Зональный ряд сульфидов на месторождениях меди красноцветных формаций // Геохимия. 1976. № 1. С. 109–115.
- Мельник Ю.П. Генезис докембрийских полосчатых железистых формаций. Киев: Наук. думка, 1986. 236 с.
- Новейшая тектоника Урала / Под ред. А.П. Сигова, В.А. Сигова. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1975. Т. V. 104 с.
- Попов В.С. Геология и генезис медно- и молибден-порфировых месторождений. М.: Наука, 1977. 203 с.
- Сигов А.П. Металлогения мезозоя и кайнозоя Урала. М.: Недра, 1969. 296 стр.
- Тевелев А.В., Кошелева И.А., Буриштейн Е.Ф., Тевелев А.В., Попов В.С., Кузнецов И.Е., Коротаев М.В., Георгиевский Б.В., Осипова Т.А., Правикова Н.В., Середа В.В. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-41-XXV (Карталы). Объяснительная записка. М.: Московский филиал ФГБУ “ВСЕГЕИ”. 2018. 175 с.
- Тимофеева З.В., Кузнецова Л.Д., Донцова Е.И. Изотопы кислорода и процессы сидеритообразования // Геохимия. 1976. № 10. С. 1462–1475.
- Трубачев А.И., Корольков А.Т., Радомская Т.А. Парагенезисы минералов и формы их выделения – как отражение этапов формирования месторождений медистых песчаников и сланцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 9. 70–89. <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/9/2257>
- Шаргородский Б.М., Новиков И.М., Аксенов С.А. Михеевское месторождение медно-порфировых руд на Южном Урале // Отечественная геология. 2005. № 2. С. 57–61.
- Azovskova O.B., Plotinskaya O.Y., Rovnushkin M.Y., Gemel V.A. Argillic alteration of the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) // 15th SGA Biennial Meeting 2019. V. 2. P. 1038–1041.
- Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor // Geochim. Cosmochim. Acta. 1969. V. 33. № 1. P. 49–64. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90092-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90092-1)
- Brett P.R., Yund R.A. Sulfur-Rich Bornites. American Mineralogist. 1964. V. 49. P. 1084–1099.
- Chacko T., Deines P. Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 3642–3660. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.001>
- Chen T.T., Cabri L.J. Mineralogical Overview of Iron Control in Hydrometallurgical Processing. Eds. Dutrizac J.E. and Monhemius A.J. Iron Control in Hydrometallurgy, Chichester, U.K. 1986. P. 20–55.
- Dyl K.A., Manning C.E., Young E.D. The implications of cronstedtite formation in water-rich planetesimals and asteroids // Astrobiology Sci. Conf. Abstract. 2010. 5627 pdf.
- Fronzel C. Polytypism in cronstedtite. Am. Mineral., 1962. V. 47. P. 781–783.
- López-García J.A., Manteca J.I., Prieto A.C., Calvo B. Primera aparición en España de cronstedtita. Caracterización estructural // Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía. 1992. V. 15–1. P. 21–25.
- Golyshev S.I., Padalko N.L., Pechenkin S.A. Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems // Geochim. Intl. 1981. V. 18. P. 85–99.
- Guo H., Barnard A.S. Thermodynamic modelling of nanomorphologies of hematite and goethite // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 11566–11557. <https://doi.org/10.1039/C1JM10381D>
- Hu R.Z., Su W.C., Bi X.W., Zhi-Guang T., Hofsta A.H. Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China // Mineral. Deposita. 2002. V. 37. № 3–4. P. 378–392.
- Hybler J., Sejkora J. Polytypism of cronstedtite from Chyňava, Czech Republic // J. Geosciences. 2017. V. 62. P. 137–146. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.239>
- John D.A., Ayuso R.A., Barton M.D., Blakely R.J., Bodnar R.J., Dilles J.H., Gray Floyd, Graybeal F.T., Mars J.C., McPhee D.K., Seal R.R., Taylor R.D., Vikre P.G. Porphyry copper deposit model, chap. B of Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–B. 169 p.
- McAlister J.A., Kettler R.M. Metastable equilibria among dicarboxylic acids and the oxidation state during aqueous alteration on the CM2 chondrite parent body // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.008>
- Mozley P.S. Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite // Geology. 1989. V. 17. № 8. P. 704–706.
- Pignatelli I., Mugnaioli E., Hybler J., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Michau N. A multi-technique characterisation of cronstedtite synthesized by iron–clay interaction in a step by step cooling procedure // Clays Clay Miner. 2013. V. 61. P. 277–289. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610408>
- Plotinskaya O.Y., Azovskova O.B., Abramov S.S., Groznova E.O., Novoselov K.A., Selmann R., Spratt J. Precious metals assemblages at the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) as proxies of epithermal overprinting // Ore Geology Reviews. 2018. V. 94. P. 239–260. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.01.025>
- Plumhoff A.M., Mathur R., Milovsky R., Majzlan J. Fractionation of the copper, oxygen and hydrogen isotopes between malachite and aqueous phase // Geochim. Cosmochim. Acta. 2021. V. 300. P. 246–257. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.009>
- Pujol-Solà N., Sabaté A.A., Schamuells S., Casals S.A., Villanova-de-Benavent C., Torró L., Melgarejo J.C., Manteca J.I. Primary and secondary deposits from the Crisoleja area (Pb–Zn–Ag–Sn), La Unión, Murcia, Spain // 12th SGA Biennial Meeting “Mineral deposit research for a high-tech world” At: Uppsala, Sweden. 2013.

- Schulte M., Schock E.* Coupled organic synthesis and mineral alteration on the meteorite parent bodies // *Meteoritic and Planetary Science*. 2004. V. 39. P. 1577–1590. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2004.tb00128.x>
- Sillitoe R.M.* Erosion and collapse of volcanoes: Causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits // *Geology*. 1994. V. 22. P. 945–948. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0945:EA-COVC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0945:EA-COVC>2.3.CO;2)
- Sillitoe R.H.* Porphyry Copper Systems // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 1. P. 3–41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>
- Simpson M.P., Mauk J.L., Kendrick R.G.* Telescoped porphyry-style and epithermal veins and alteration at the central Maratoto valley prospect, Hauraki Goldfield, New Zealand // *New Zealand J. Geology and Geophysics*. 2004. V. 47. № 1. P. 39–56. <https://doi.org/10.1080/00288306.2004.9515036>
- Taylor H.P., Frechen J., Degens E.T.* Oxygen and Carbon Isotope Studies of Carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1967. V. 31. P. 407–430. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90051-8)
- Tessalina S.G., Plotinskaya O.Yu.* Silurian to Carboniferous Re-Os molybdenite ages of the Kalinovskoe, Mikheevskoe and Talitsa Cu- and Mo porphyry deposits in the Urals: Implications for geodynamic setting // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 85. P. 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.005>
- Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G.A.F., Diener A., Ebner S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O.G., Strauss H.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chem. Geol.* 1999. V. 161. № 1–3. P. 59–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)
- Wilson J.C., Benbow S., Sasamoto H., Savage D., Watson C.* Thermodynamic and fully-coupled reactive transport models of a steel–bentonite interface // *Applied Geochemistry*. 2015. V. 61. P. 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.005>
- Yund R.A., Kullerud G.* Thermal stability assemblages in the Cu–Fe–S system // *J. Petrology*. 1966. V. 7. P. 454–488. <https://doi.org/10.1093/petrology/7.3.454>
- Zhang C.L., Horita J., Cole D.R., Zhou J., Lovley D.R., Phelps T.J.* Temperature-dependent oxygen and carbon isotope fractionation of biogenic siderite // *Geochim. Cosmochim. Acta* 2001. V. 65. P. 2257–2271. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00596-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00596-8)
- Zolotov M.Y.* Formation of brucite and cronstedtite bearing mineral assemblages on Ceres // *Icarus*. 2014. V. 228. P. 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.09.020>